

10/540451

PCI/IP03/16903
Rec'd PCI/PTO 22 JUN 2004
26.12.03日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年12月 5日

REC'D 19 FEB 2004

WIPO

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-408067
[ST. 10/C]: [JP2003-408067]

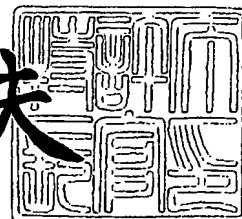
出 願 人
Applicant(s): イーメックス株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2004-300733C

【書類名】 特許願
【整理番号】 P000710EM
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府池田市宇保町5番16-608号 イーメックス株式会社
 内
 【氏名】 杉山 稔
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府池田市宇保町5番16-608号 イーメックス株式会社
 内
 【氏名】 原 進
【特許出願人】
 【識別番号】 302014860
 【氏名又は名称】 イーメックス株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100104581
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 宮崎 伊章
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-379942
 【出願日】 平成14年12月27日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 049456
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0203698

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

高分子電解質への無電解メッキのための前処理の工程として、良溶媒または良溶媒を含む混合溶媒を浸透させて高分子電解質を膨潤させる膨潤工程であって、膨潤した前記高分子電解質が所定の形状を有し、前記高分子電解質の膨潤した状態での厚さが前記高分子電解質の乾燥した状態での厚さに対して110%以上である膨潤工程を行うことを特徴とする高分子電解質への無電解メッキ方法。

【請求項 2】

前記膨潤工程は、前記高分子電解質が膨潤した状態での厚さを前記高分子電解質が乾燥した状態での厚さに対して110～3000%に膨潤させる膨潤工程であることを特徴とする請求項1に記載の高分子電解質への無電解メッキ方法。

【請求項 3】

高分子電解質への無電解メッキのための前処理の工程として、良溶媒または良溶媒を含む混合溶媒を浸透させて高分子電解質を膨潤させる膨潤工程であって、膨潤した前記高分子電解質が所定の形状を有し、前記高分子電解質の膨潤した状態での厚さが前記高分子電解質の乾燥した状態での厚さに対して110%以上である膨潤工程を行った後に、

高分子電解質に金属錯体を吸着させる吸着工程、及び

金属錯体が吸着した高分子電解質に還元剤溶液を接触させる還元工程を行うことにより金属層を形成することを特徴とする金属層と高分子電解質層とを備えた積層体の製造方法。

【請求項 4】

前記膨潤工程は、前記良溶媒または前記良溶媒を含む混合溶媒を前記高分子電解質に浸透させることにより、前記高分子電解質の結晶化度を低下させ、前記高分子電解質を構成する高分子において少なくとも官能基を有する側鎖の絡み合いを緩和させることを特徴とする請求項3に記載の積層体の製造方法。

【請求項 5】

前記良溶媒がメタノールである請求項3または4に記載された積層体の製造方法。

【請求項 6】

前記高分子電解質がイオン交換樹脂であって、前記良溶媒が塩基性塩とメタノールの混合溶液である請求項3または4に記載された積層体の製造方法。

【請求項 7】

電極層と高分子電解質層とを備えた積層体であって、前記電極層が金属層であり、前記電極層と前記高分子電解質層との界面のサイクリックボルタンメトリー法で測定した電気二重層容量が、前記高分子電解質の乾燥膜厚を170 μ mに換算したときの値として、3mF/cm²以上である積層体。

【請求項 8】

電極層と高分子電解質層とを備えた積層体であって、前記電極層が金属層であり、前記電極層と前記高分子電解質層との界面の定電流放電法による電気二重層容量が、0.5F/cm³以上である積層体。

【請求項 9】

請求項7または8の積層体を駆動部に用いた位置決め装置、姿勢制御装置、昇降装置、搬送装置、移動装置、調節装置、調整装置、誘導装置、関節装置、切替え装置、反転装置、巻取り装置、牽引装置、または旋回装置。

【請求項 10】

請求項7または8の積層体を押圧部に用いた押圧装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】無電解メッキ方法、積層体の製造方法、積層体及びこの積層体を用いた装置

【技術分野】**【0001】**

本発明は、高分子電解質に緻密かつ表面積の大きい金属層を形成する無電解メッキ方法、及び前記金属層及び高分子電解質層を備えた積層体に関する。

【背景技術】**【0002】**

無電解メッキ方法は、高分子電解質上に金属層を容易に形成することができるために、屈曲可能なアクチュエータとして使用することが可能な積層体として、金属層と高分子電解質層とを備えた積層体を得ることができるために有用である。

【0003】

屈曲可能なアクチュエータ、特に高分子アクチュエータは、その柔軟性によりカテーテル等の駆動部として用いることができるので、近年、特に注目されている。前記アクチュエータとしては、例えば、高分子電解質であるイオン交換樹脂膜とその表面に相互に接合した金属電極との積層体を、該イオン交換樹脂膜の含水状態において、金属電極間に電位差をかけることによりイオン交換樹脂成形品に湾曲または変形を生じさせることにより、アクチュエータとして用いることができる（例えば、特許文献1参照）。

【0004】

このようなアクチュエータである積層体の製造方法としては、粗面化処理を行った後に、水中に浸漬して高分子電解質であるイオン交換樹脂膜を膨潤させ、水で膨潤したイオン交換樹脂膜に白金錯体や金錯体等の金属錯体を水溶液中で吸着させて、還元剤で吸着された金属錯体を還元させる金属を析出させる無電解メッキ法により電極の形成を行い、この吸着・還元の工程を繰り返し行うことが行われている。吸着・還元の工程を繰り返しは、アクチュエータとして屈曲等の変位をすることができるよう金属量を高分子電解質上に確保するために、それぞれの工程が6回以上繰り返し行われている。このようにして得られた高分子電解質と電極層との積層体は、高分子電解質の内部方向に金属層が成長して電極が形成されており、高分子電解質と電極層との界面において、電極層の断面がフラクタル状の構造を形成している（例えば、非特許文献1参照）。このフラクタル状構造により、前記金属層と前記高分子電解質層との界面で電気二重層を形成し、良好な屈曲等の変位を得ることができる。

【特許文献1】特許第2961125号公報（第1頁～9頁）

【非特許文献1】長田義仁編、「バイオミメティックスハンドブック」、初版、株式会社エヌ・ティー・エス、2000年9月13日、P932～938

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

しかし、高分子アクチュエータについては、近年、人工筋肉や各種装置への広い用途への適用が検討され、カテーテルに用いるアクチュエータよりも大きな振れ幅が必要とされる用途への適用が望まれ、屈曲等の変位量が上記の無電解メッキ方法により得られた積層体よりも大きな変位量が必要とされている。また、カテーテルについても、操作性により、より変位量の大きなアクチュエータを用いることが望まれている。

【0006】

アクチュエータとして従来よりも大きな屈曲量を得ることができる積層体を得るには、上記の無電解メッキ方法で吸着・還元の工程の繰り返し回数を増やす方法により、高分子電解質に析出する金属量を増やすことも考えられる。しかし、吸着・還元の工程の繰り返し回数を増やす方法では、析出する金属量には限界があり、上記の無電解メッキ方法により得られる積層体の屈曲量について更なる向上を図ることが難しい。

【0007】

本発明の目的は、金属層と高分子電解質層との積層体であって、従来の屈曲よりも大きな屈曲が必要とされる用途に用いることができる積層体を得ることができる無電解メッキ方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、鋭意検討の結果、高分子電解質への無電解メッキのための前処理の工程として、良溶媒または良溶媒を含む混合溶媒を浸透させて高分子電解質を膨潤させる膨潤工程であって、膨潤した前記高分子電解質が所定の形状を有し、前記高分子電解質の膨潤した状態での厚さが前記高分子電解質の乾燥した状態での厚さに対して110%以上である膨潤工程を行うことを特徴とする高分子電解質への無電解メッキ方法を用いることにより、従来に比べてより大きな屈曲をする積層体を得ることができることを見出し、本発明に至った。

【発明の効果】

【0009】

本発明の無電解メッキ方法は、前処理工程として膨潤工程を行っているので、金属層と高分子電解質層とを備えた積層体であって、アクチュエータとして駆動させた場合に大きな変位（屈曲）を示す積層体を得ることができる。しかも、前記積層体は、従来の屈曲以上の屈曲が要求される用途の駆動部として用いることができる。また、本発明の積層体は、電極層と前記高分子電解質層との界面の電気二重層容量が、前記高分子電解質の乾燥膜厚を $170\mu\text{m}$ に換算したときの値として、 $3.0\text{mF}/\text{cm}^2$ 以上、若しくは定電流放電法による電気二重層容量が、 $0.5\text{F}/\text{cm}^3$ 以上である積層体であるので、アクチュエータとして屈曲等の変位も大きく、低印加電圧で従来と同様の機械的エネルギーを得ることができるので、大きなエネルギーコストの削減も可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明は、高分子電解質への無電解メッキのための前処理の工程として、良溶媒または良溶媒を含む混合溶媒を浸透させて高分子電解質を膨潤させる膨潤工程であって、膨潤した前記高分子電解質が所定の形状を有し、前記高分子電解質の膨潤した状態での厚さが前記高分子電解質の乾燥した状態での厚さに対して110%以上である膨潤工程を行うことを特徴とする高分子電解質への無電解メッキ方法である。前処理工程である前記膨潤工程が行われた後に、無電解メッキ方法による金属層の形成として、金属錯体を高分子電解質に吸着させる吸着工程、及び吸着された金属錯体を還元剤溶液により還元して金属を析出させる還元工程が行われる。前記還元工程の後には、還元剤を除去して還元工程後の行われる工程を容易に行うことができるために、金属が析出した高分子電解質を洗浄する洗浄工程を行うことが好ましい。

【0011】

（膨潤工程）

本発明の無電解メッキ方法は、まず前処理として、良溶媒または良溶媒を含む混合溶媒を浸透させて高分子電解質を膨潤させる膨潤工程であって、膨潤した前記高分子電解質が所定の形状を有し、前記高分子電解質の膨潤した状態での厚さが前記高分子電解質の乾燥した状態での厚さに対して110%以上である膨潤工程が行われる。前記良溶媒は、前記高分子電解質の組成に応じて用いられる。前記膨潤工程は、前記良溶媒が高分子電解質に浸透することにより、高分子電解質を膨潤した状態にする。前記膨潤工程に良溶媒または良溶媒を含む混合溶媒を用いることにより、貧溶媒に比べて大きな高分子電解質の膨潤が生じる。この膨潤により、膜状や柱状などの形状した形成の高分子電解質は、コーティング等の特殊な加工が施されていない場合には、ほぼ同じ形状を維持した状態でサイズが全体的に大きくなり、コーティング等の特殊な加工が施されている場合には、特殊な加工が施されていない部分が大きくなり湾曲等の変形が生じることもある。前記膨潤工程において、高分子電解質が膨潤した状態で形状を有していない場合には後の工程により金属層を形成することが難しいために、高分子電解質は、良溶媒または良溶媒を含む混合溶媒の浸

透により、膨潤前とほぼ同じ形状若しくは湾曲等の変形した形状などの所定の形状を有した状態で膨潤する必要がある。前記膨潤工程において、前記高分子電解質の金属層が形成される面に対する厚さについて、前記高分子電解質が膨潤した状態での厚さは、高分子電解質の種類によって異なるが、前記膨潤工程の後に行われる吸着工程や還元工程に移行する際等の作業を容易に行いやすいために、前記高分子電解質が乾燥した状態での厚さに対して110～3000%であることが好ましく、前記高分子電解質が乾燥した状態での厚さに対して120～1000%であることがより好ましい。また、前記良溶媒が吸着工程で用いられる金属錯体と反応して金属層の形成を阻害する場合には、前記高分子電解質が膨潤した状態での厚さは、前記高分子電解質が乾燥した状態での厚さに対して120～240%であることが好ましい。なお、高分子電解質の乾燥した状態に対する前記高分子電解質の膨潤した状態での厚さの割合は、前記高分子電解質の乾燥した状態からどの程度の割合で膨潤したかでも示すことができる。以下これを膨潤度という。例えば、膨潤した高分子電解質の厚さが乾燥した状態での厚さに対して110%である場合の当該膨潤度は10%となる。

【0012】

前記高分子電解質としては、主として高分子により形成された電解質であれば特に限定されるものではないが、金属錯体を十分に吸着させるためにイオン交換樹脂が好ましい。前記イオン交換樹脂は、特に限定されるものではなく、公知の樹脂を用いることができ、ポリエチレン、ポリスチレン、フッ素樹脂などにスルホン酸基、カルボキシル基などの親水性官能基を導入したものをを用いることができる。特に、前記イオン交換樹脂として、フッ素樹脂にスルホン酸基及び／またはカルボキシル基を導入した陽イオン交換樹脂を用いることが、剛性が適度でありイオン交換量が大きく、耐薬品性及び繰り返し曲げに対する耐久性が良好であるために高分子アクチュエータとして好ましい。前記イオン交換樹脂の具体例としては、パーフルオロカルボン酸樹脂、パーフルオロスルホン酸樹脂を用いることができ、例えばNafion樹脂（パーフルオロスルホン酸樹脂、DuPont社製）、フレミオン（パーフルオロカルボン酸樹脂またはパーフルオロスルホン酸樹脂、旭硝子社製）を用いることができる。なお、前記高分子電解質は、無電解メッキ方法により得られる積層体として形状に適した形状の高分子電解質成形品を用いることができ、膜状、板状、筒状、柱状や管状等の所望の形状を用いることができる。

【0013】

前記膨潤工程は、前記高分子電解質に良溶媒を浸透させること、または良溶媒を含む混合溶媒を浸透させることにより、膨潤した前記高分子電解質が所定の形状を有し、前記高分子電解質の膨潤した状態での厚さを前記高分子電解質の乾燥した状態での厚さに対して110%以上にする膨潤がなされる。前記高分子電解質の膨潤した状態での厚さを前記高分子電解質の乾燥した状態での厚さに対して110%以上とする膨潤により、高分子電解質を形成する樹脂成分において、官能基を有する側鎖についてのセグメント運動の自由度が増大する。この自由度の増大により、無電解メッキ方法の吸着工程において、金属錯体が前記高分子電解質の表面より内部へ吸着しやすくなり、また、還元工程においても還元剤溶液中の還元剤が高分子電解質の表面より内部へ吸着しやすくなり、高分子電解質内部において金属錯体及び還元剤のブラウン運動が容易となったと考えられる。

【0014】

また、前記膨潤工程が行われた無電解メッキ方法により得られた高分子電解質層上に金属層が形成された積層体は、金属層を電極層として用いた場合に従来に比べて電極層の電気二重層容量が大きい。前記無電解メッキ方法により得られた積層体の金属層では、高分子電解質層と金属層との界面において、金属層の断面が従来のフラクタル状の構造よりも凹凸の大きな構造を形成し、積層体を得た後であって高分子電解質が収縮した際においても膨潤時に形成されたフラクタル状構造がその形状をとどめているものと考えられる。

【0015】

前記良溶媒は、架橋した高分子を良く膨潤させることができる溶媒であり、高分子電解質を構成する高分子の種類により異なる。従って、前記良溶媒は、無電解メッキ方法によ

り最終的に得られる積層体の用途等に応じて採用される高分子電解質の組成に応じて、適した溶媒種を用いることができる。前記良溶媒は、複数種類の良溶媒を混合して用いても良い。前記良溶媒としては、例えば、メタノール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等を用いることができる。前記高分子電解質が、パーフルオロカルボン酸樹脂またはパーフルオロスルホン酸樹脂である場合には、メタノール、エタノール、プロパノール、ヘキサフルオロ-2-プロパノール、ジエチレングリコール、グリセリンを用いることができる。特に、前記膨潤工程において、前記高分子電解質がパーフルオロカルボン酸樹脂またはパーフルオロスルホン酸樹脂である場合に、メタノールまたはメタノールを含む溶媒を浸透させて、膨前記高分子電解質の膨潤した状態での厚さを前記高分子電解質の乾燥した状態での厚さに対して110%以上に膨潤することが好ましい。これは、メタノールは、膨潤がしやすく取り扱いが容易であるので、作業性が良好であるからである。

【0016】

前記膨潤工程は、前記高分子電解質の膨潤した状態での厚さを前記高分子電解質の乾燥した状態での厚さに対して110%以上とすることができれば、良溶媒のみを用いて高分子電解質を膨潤させても良く、良溶媒を含む混合溶媒を用いても良い。高分子電解質を膨潤させることにより、高分子電解質の結晶化度が低下し、特に官能基を有する側鎖の絡み合いが緩和され、側鎖についてのセグメント運動の自由度が増大する。このため、前記膨潤工程を前処理工程とする無電解メッキ方法により得られた金属層と高分子電解質層とを備えた積層体は、より効率的にイオンの移動が生じ大きな変位を得ることができたと考えられる。

【0017】

前記高分子電解質の良溶媒を含む混合溶媒としては、良溶媒が任意の割合で他の溶媒に混合された混合溶媒であって、前記高分子電解質の膨潤した状態での厚さを前記高分子電解質の乾燥した状態での厚さに対して110%以上とすることができれば良溶媒と他の溶媒との混合比が特に限定されるものではない。膨潤した高分子電解質が、高分子電解質の膜厚を乾燥した状態での高分子電解質の膜厚に対して110%未満である場合には、無電解メッキ方法により得られる積層体がアクチュエータとして駆動させた際に、変位量（屈曲量）が低下するからである。前記他の溶媒は、用いられる高分子電解質の良溶媒と異なる溶媒であり、良溶媒と安定な混合状態を維持できる溶媒であれば水でも有機溶媒でもよいが、前記膨潤工程に次いで行われる吸着工程が金属錯体水溶液中で行われる場合には、金属錯体の析出などの金属錯体の吸着の阻害がないことから、水を用いることが好ましい。なお、前記高分子電解質がパーフルオロカルボン酸樹脂またはパーフルオロスルホン酸樹脂である場合に、前記高分子電解質を膨潤させるための膨潤用溶媒である良溶媒若しくは前記良溶媒を含む混合溶媒がメタノールと水との混合溶媒である場合には、容易に膨潤することができるために、メタノールが膨潤用溶媒中に5~100重量%含まれることが好ましく、パーフルオロカルボン酸樹脂またはパーフルオロスルホン酸樹脂のイオン交換容量が1.8 meq/gである場合には、メタノールが膨潤用溶媒中に5~40重量%含まれることが大きな膨潤を容易に得ることができるのでさらに好ましく、パーフルオロカルボン酸樹脂またはパーフルオロスルホン酸樹脂のイオン交換容量が1.4 meq/gである場合には、メタノールが膨潤用溶媒中に100重量%含まれることがさらに好ましい。

【0018】

前記前処理工程において、膨潤した前記高分子電解質が所定の形状を有し、前記高分子電解質の膨潤した状態での厚さを前記高分子電解質の乾燥した状態での厚さに対して110%以上に膨潤させることができれば、良溶媒または良溶媒を含む混合溶媒を高分子電解質に浸透させる手段が特に限定されるものではなく、良溶媒または良溶媒を含む混合溶媒に高分子電解質を浸漬させる方法を用いてもよく、良溶媒または良溶媒を含む混合溶媒を高分子電解質の表面に塗布する方法を用いても良いが、良溶媒または良溶媒を含む混合溶媒に高分子電解質を浸漬させる方法を用いることが、作業性が容易であるために好ましい。

【0019】

前記良溶媒に、塩基性塩を1～30%、好ましくは1～10%混合したものを溶媒として前記膨潤工程を行うこともできる。若しくは前記良溶媒による膨潤工程の前若しくは後の工程に、上記割合の塩基性塩水溶液を溶媒で膨潤を行う工程を設けることもできる。このような塩基性塩を含む溶媒によって膨潤工程を行った場合、良溶媒のみで膨潤工程を行った場合と比較して、高分子電解質の膨潤度を大きくすることができる。これは良溶媒が高分子電解質の側鎖の絡み合いを緩和させて高分子電解質を膨潤させると考えられるのに対して、塩基性塩は溶媒中で溶解して生じるイオン性物質は、高分子電解質の官能基の絡み合いを緩和させて高分子電解質を膨潤させると考えられることによる。すなわち、良溶媒単独では膨潤させることができなかった高分子電解質の官能基部分の絡み合いも塩基性塩によって緩和され、これにより高分子電解質は相乗的に大きな膨潤度を達成することができる。

【0020】

前記塩基性塩は良溶媒若しくは水に溶解する性質のものあれば制限無く用いることができる。水のみで溶解できる塩基性塩は、上述のように、塩基性塩水溶液による膨潤工程を別途追加することによって、本発明の効果をj得ることができる。これら塩基性塩の具体的な例としては、LiOH、NaOH、アンモニア水、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAOH)、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド(TEAOH)、テトラプロピルアンモニウムハイドロオキシド(TPAOH)、テトラブチルアンモニウムハイドロオキシド(TBAOH)等を挙げる事ができる。このような塩基性塩のうち、用いる高分子電解質に応じて最適なイオン性溶媒や塩を選ぶことができる。例えば、前記高分子電解質がパーフルオロカルボン酸樹脂またはパーフルオロスルホン酸樹脂である場合には、TEAOH、TPAOH、TBAOH等の塩基性塩を用いて膨潤させることが好ましい。また同じ成分の高分子電解質であっても、イオン交換容量が異なれば、最適な塩基性塩も異なる。例えば、パーフルオロカルボン酸樹脂である商品名「フレミオン」(旭硝子社製)を高分子電解質に用いた場合、イオン交換容量1.4 meq/gタイプではTEAOHやTPAOHが適当であるのに対し、イオン交換容量1.8 meq/gであればTBAOHが適当である。これは、かかる組み合わせによればイオン交換樹脂のクラスターサイズと塩基性塩のサイズとのマッチングするためであると考えられる。

【0021】

上述の通り、塩基性塩含有の溶媒によって膨潤工程を行った場合、良溶媒単独の場合よりも高分子電解質の膨潤度が大きいので、その後の無電解メッキ方法による吸着工程と還元工程の繰り返し回数を減らすことができる。つまり良溶媒単独で膨張行程を行った場合であれば、高分子電解質に良好な金属層を形成するためには、吸着工程と還元工程を複数回、中でも4回以上、更には6回以上繰り返すことが好ましい。しかし塩基性塩含有の溶媒で膨潤工程を行った場合には、高分子電解質の膨潤度が大きいので、かかる繰り返しをしなくても、これと同等の金属層を各一回の吸着工程と還元工程にて形成することができる。これは高分子電解質の側鎖及び官能基の絡み合いが解けて、膨張度が大きくなることで、高分子電解質への金属吸着が容易になり、吸着工程と還元工程を各一回行うだけでも金属錯体は高分子電解質に十分な量が吸着され、かかる金属錯体が還元されて金属層を形成するからだと考えられる。

【0022】

(無電解メッキ方法)

上記の膨潤工程が行われた後に、前記高分子電解質の膨潤した状態での厚さが前記高分子電解質の乾燥した状態での厚さに対して110%以上に膨潤した高分子電解質は、膨潤した状態で高分子電解質に金属錯体を吸着させる吸着工程が行われ、次いで金属錯体が吸着した高分子電解質に還元剤溶液を接触させる還元工程が行われる。前記吸着工程が行われた後に前記還元工程が行われることにより、金属錯体が還元されて金属として高分子電解質上に析出し、金属層が形成され積層体を得ることができる。高分子電解質に対して前

記膨潤工程後に無電解メッキ方法を行うことにより、本発明の積層体の製造方法、即ち、高分子電解質への無電解メッキのための前処理の工程として、良溶媒または良溶媒を含む混合溶媒を高分子電解質に浸透させて、膨潤した前記高分子電解質が所定の形状を有し、前記高分子電解質の膨潤した状態での厚さを前記高分子電解質の乾燥した状態での厚さに対して110%以上に膨潤させる膨潤工程を行った後に、高分子電解質に金属錯体を吸着させる吸着工程、及び金属錯体が吸着した高分子電解質に還元剤溶液を接触させる還元工程を行うことにより金属層を形成することを特徴とする金属層と高分子電解質層とを備えた積層体の製造方法となる。

【0023】

(吸着工程)

本発明の積層体の製造方法における吸着工程は、膨潤した前記高分子電解質が所定の形状を有し、前記高分子電解質の膨潤した状態での厚さを前記高分子電解質の乾燥した状態での厚さに対して110%以上に膨潤した高分子電解質に金属錯体を吸着させる工程であれば特に限定されるものではない。前記吸着工程は、金属錯体溶液を高分子電解質に塗布してもよいが、前記膨潤工程により膜厚が乾燥膜厚に対して110～240%に膨潤した高分子電解質を金属錯体溶液に浸漬させることにより行うと作業が容易であるので好ましい。

【0024】

前記吸着工程の金属錯体溶液は、還元されることにより形成される金属層が電極層として機能することができる金属の錯体を含むものであれば、特に限定されるものではない。前記金属錯体は、イオン化傾向の小さい金属が電気化学的に安定であるために金錯体、白金錯体、パラジウム錯体、ロジウム錯体、ルテニウム錯体等の金属錯体を使用することが好ましく、析出した金属が電極として水中で使用されるため、通電性が良好で電気化学的な安定性に富んだ貴金属からなる金属錯体が好ましく、さらに電気分解が比較的起こり難い金からなる金錯体が好ましい。前記金属塩溶液は、溶媒が特に限定されるものではないが、金属塩の溶解が容易であって取り扱いが容易であることから溶媒が水を主成分とすることが好ましく、前記金属塩溶液が金属塩水溶液であることが好ましい。したがって、前記金属錯体溶液としては、金属錯体水溶液であることが好ましく、特に金錯体水溶液または白金錯体水溶液であることが好ましく、さらに金錯体水溶液が好ましい。

【0025】

前記吸着工程は、前記高分子電解質の膨潤した状態での厚さを前記高分子電解質の乾燥した状態での厚さに対して110%以上に膨潤した高分子電解質に金属錯体を吸着させる工程であれば、温度及び浸漬時間等の条件が特に限定されるものではないが、温度20℃以上であることが効率よく膨潤するために好ましい。また、前記吸着工程は、金属錯体が高分子電解質中へ容易に吸着させるために、金属錯体溶液中に高分子電解質の良溶媒を含んでいても良い。

【0026】

(還元工程)

本発明において用いられる還元剤溶液は、還元剤が溶解されているものであれば、高分子電解質の形状にかかわらず、特に限定されるものではない。前記還元剤としては、高分子電解質に吸着される金属錯体溶液に使用される金属錯体の種類に応じて、種類を適宜選択して使用することができる。例えば亜硫酸ナトリウム、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム等を用いることができる。なお、金属錯体を還元する際に、必要に応じて、酸またはアルカリを添加してもよい。前記還元剤溶液の濃度は、金属錯体の還元により析出させる金属量を得ることができるのに十分な量の還元剤を含んでいればよく、特に限定されるものではないが、通常は無電解メッキにより電極を形成する場合に用いられる金属塩溶液と同等の濃度を用いることも可能である。また、還元剤溶液中には、高分子電解質の良溶媒を含むことができる。

【0027】

また、本発明の積層体の製造方法においては、吸着工程と還元工程とを1回ずつ行うこ

とにより金属層と高分子電解質層とを備えた積層体を得ることができるが、吸着工程と還元工程とを更に繰り返し行うことにより、アクチュエータとして駆動させた場合の変位量（屈曲量）、並びに金属層と高分子電解質層との界面の電気二重層容量を、従来の値より大きくすることができる。吸着工程と還元工程とを繰り返して行う場合には、還元剤を高分子電解質より除去して吸着工程を容易に行うために、還元工程の後に洗浄工程を行うことが好ましい。前記洗浄工程としては、特に限定されるものではなく、水洗して還元剤も除去してもよい。

【0028】

（積層体）

本発明の積層体の製造方法により得られた積層体は、高分子電解質層と金属層との界面において金属層の断面が従来のフラクタル状構造よりも凹凸の大きな構造が形成され、得られた高分子電解質層上に形成された金属層を電極層として用いた場合には大きな電気二重層容量を得ることができる。即ち、得られる積層体は、本発明の積層体であって、電極層と高分子電解質層とを含む積層体であって、前記電極層と高分子電解質層との界面の電気二重層容量が、前記積層体の厚さを $170\mu\text{m}$ に換算したときの値として $3\text{mF}/\text{cm}^2$ 以上である積層体である。若しくは、本発明の積層体であって、定電流放電法による電気二重層容量が、 $0.5\text{F}/\text{cm}^3$ 以上である積層体である。なお、本発明の積層体は、積層体としての厚さが特に限定されるものではない。

【0029】

前記膨潤工程を経て還元工程を行った場合、上述のように金属錯体が高分子電解質内部に入り込み、これが還元工程により粒子状金属となり、これら粒子状金属がお互い繋がることにより、金属成分が電解質上に形成されるものである。このような過程を経て高分子電解質上に金属層が形成されるのであるから、本発明の積層体においては、金属層と電解質層の界面は必ずしも明確なものではなく、高分子電解質外側付近に金属成分がリッチな領域があり、電解質中心に向かうにつれ、徐々に電解質成分がリッチになる構造も採りうる。すなわち本発明の積層体という金属層とは、電解質層上に明確な金属成分が層として存在している必要はなく、少なくとも電解質外側近辺に存在する金属成分が、互いに電氣的に接続されることにより、通電性の良い部分が形成されていることで足りるものである。

【0030】

本発明の積層体は、積層体の厚さを $170\mu\text{m}$ に換算した場合の電気二重層容量が $3\text{mF}/\text{cm}^2$ 以上であり、アクチュエータとして屈曲等の変位が可能であれば、前記電気二重層容量の上限が限定されるものではない。積層体の電極層（金属層）の電気二重層容量の値が大きければ大きいほど、電極層に電圧を印加した場合において高分子電解質に含まれるイオンの移動が生じやすく、前記積層体は、アクチュエータとしての屈曲（変位）が大きくなり、屈曲の反応性が速くなり、大きな屈曲を必要とする実用的用途に好適である。前記電気二重層容量は、より大きな屈曲を得ることができるので、 $5\text{mF}/\text{cm}^2$ 以上であることがより好ましく、 $10\text{mF}/\text{cm}^2$ 以上であることがさらに好ましい。また、本発明の積層体は、低印加電圧で従来の変位量を得ることができるのでエネルギー効率も良い。積層体の厚さを $170\mu\text{m}$ に換算した電気二重層容量の値を得る場合には、実際に測定で得られた電気二重層の値に、測定に用いた電気二重層容量の厚さ（ d ） $[\mu\text{m}]$ を $170\mu\text{m}$ で除した値（ $170/d$ ）を乗ずることにより得ることができる。前記積層体の電気二重層容量の実測値は、公知の装置を用いた公知のサイクリックボルタムメトリック法で測定することができる。

【0031】

また、本発明の積層体は、上記サイクリックボルタムメトリック法による電気二重層容量による評価とは別に、定電流放電法によって電気二重層容量の評価を行うこともできる。ここで本発明にいう定電流放電法による電気二重層容量とは、社団法人日本電子機械工業会発行の日本電子工業会規格、規格番号EIAJ RC-2377（2000年4月制定、電気二重層コンデンサの試験方法、3.3.1 定電流放電法）に準拠して測定した値のことをいい、コンデンサにおいて静電容量と呼ばれている値に相当する。本発明の積層

体は、上記定電流放電法による電気二重層容量が、 0.5 F/cm^3 以上であるという特徴を有し、より大きな屈曲を得るためには、 3.0 F/cm^3 以上が好ましく、 4.0 F/cm^3 以上であることが更に好ましい。

【0032】

本発明の積層体は、前記電極層が高分子電解質層との界面を有していることによりアクチュエータとして好適である。前記積層体は、前記電極層は金属層により形成され、電極層と高分子電解質層とが1層ずつの2層構造の積層体であってもよく、2つの電極層により高分子電解質層とが挟まれている3層構造でもよい。また、本発明のアクチュエータは、膜状、板状、筒状、柱状や管状等の形状に形成することもできる。

【0033】

(用途)

上記の無電解メッキ方法を用いることにより、電極層に電圧を印加した際にアクチュエータとして大きな屈曲を示す積層体を得ることができる。前記積層体は大きな屈曲をすることから、より大きな機械的エネルギーを必要とする用途に特に好適である。つまり、前記積層体は、マイクロマシンや人工筋肉などを含む大きな機械的エネルギーを必要とする用途のアクチュエータに好適に使用することができる。また、従来の用途であっても、低印加電圧で駆動することができる。前記アクチュエータは、公知の構造とすることができる。本発明の積層体を、例えば、特開平8-10336に記載されたアクチュエータのように、高分子電解質を挟む位置となるように、対の電極を筒状の高分子電解質の内周面または外周面に形成し、電極に電圧を印加することにより変形（屈曲）するように構成したアクチュエータとすることができる。

【0034】

前記積層体は、アクチュエータとして用い、アクチュエータを駆動部に用いるマイクロマシンやマイクロサージェリー技術におけるピンセット、ハサミ、鉗子、スネア、レーザメス、スパチュラ、クリップなどの医療器具に好適に適用することもできる。また、前記積層体は、検査や補修等を行う各種センサー若しくは補修用工具、健康器具、湿度計、湿度計コントロール装置、ソフトマニピュレーター、水中バルブ、ソフト運搬装置などの工業用機器、金魚などの水中モビル、または動く釣り餌や推進ヒレなどのホビー用品などの水中で用いられる物品において、アクチュエータを駆動部に用いる機械機器に好適に使用することもできる。

【0035】

本発明の無電解メッキ方法により得られた積層体並びに本発明の積層体は、アクチュエータとして駆動可能な積層体であり、屈曲の変位を生じるアクチュエータとして用いることができる。また、前記積層体を屈曲運動を直線的な運動に変換する装置と組み合わせることにより、直線的に変位を生じるアクチュエータとすることもできる。直線的な変位若しくは屈曲の変位を生じるアクチュエータは、直線的な駆動力を発生する駆動部、または円弧部からなるトラック型の軌道を移動するための駆動力を発生する駆動部として用いることができる。さらに、前記アクチュエータは、直線的な動作をする押圧部として用いることもできる。

【0036】

即ち、前記アクチュエータ素子は、OA機器、アンテナ、ベッドや椅子等の人を乗せる装置、医療機器、エンジン、光学機器、固定具、サイドトリマ、車両、昇降器械、食品加工装置、清掃装置、測定機器、検査機器、制御機器、工作機械、加工機械、電子機器、電子顕微鏡、電気かみそり、電動歯ブラシ、マニピュレーター、マスト、遊戯装置、アミューズメント機器、乗車用シミュレーション装置、車両乗員の押さえ装置及び航空機用付属装備展張装置において、直線的な駆動力を発生する駆動部若しくは円弧部からなるトラック型の軌道を移動するための駆動力を発生する駆動部、または直線的な動作若しくは曲線的な動作をする押圧部として好適に用いることができる。前記アクチュエータ素子は、例えば、OA機器や測定機器等の上記機器等を含む機械全般に用いられる弁、ブレーキ及びロック装置において、直線的な駆動力を発生する駆動部もしくは円弧部からなるトラック型

の軌道を移動するための駆動力を発生する駆動部、または直線的な動作をする押圧部として用いることができる。また、前記の装置、機器、器械等以外においても、機械機器類全般において、位置決め装置の駆動部、姿勢制御装置の駆動部、昇降装置の駆動部、搬送装置の駆動部、移動装置の駆動部、量や方向等の調節装置の駆動部、軸等の調整装置の駆動部、誘導装置の駆動部、及び押圧装置の押圧部として好適に用いることができる。また、前記アクチュエータ素子は、回転的な運動をすることができるので、切替え装置の駆動部、搬送物等の反転装置の駆動部、ワイヤー等の巻取り装置の駆動部、牽引装置の駆動部、及び首振り等の左右方向への旋回装置の駆動部としても用いることができる。

【0037】

前記アクチュエータ素子は、例えば、CAD用プリンター等のインクジェットプリンターにおけるインクジェット部分の駆動部、プリンターの前記光ビームの光軸方向を変位させる駆動部、外部記憶装置等のディスクドライブ装置のヘッド駆動部、並びに、プリンター、複写機及びファックスを含む画像形成装置の給紙装置における紙の押圧接触力調整手段の駆動部として好適に用いることができる。

【0038】

前記アクチュエータ素子は、例えば、電波天文用の周波数共用アンテナ等の高周波数給電部を第2焦点へ移動させるなどの測定部や給電部の移動設置させる駆動機構の駆動部、並びに、車両搭載圧空作動伸縮マスト（テレスコーピングマスト）等のマストやアンテナにおけるリフト機構の駆動部に好適に用いることができる。

【0039】

前記アクチュエータ素子は、例えば、椅子状のマッサージ機のマッサージ部の駆動部、介護用又は医療用ベットの駆動部、電動リクライニング椅子の姿勢制御装置の駆動部、マッサージ機や安楽椅子等に用いられるリクライニングチェアのバックレスト・オットマンの起倒動自在にする伸縮ロッドの駆動部、椅子や介護用ベッド等における背もたれやレッグレスト等の人を乗せる家具における可倒式の椅子の背もたれやレッグレスト或いは介護用ベッドの寝台の旋回駆動等に用いられる駆動部、並びに、起立椅子の姿勢制御のため駆動部に好適に用いることができる。

【0040】

前記アクチュエータ素子は、例えば、検査装置の駆動部、体外血液治療装置等に用いられている血圧等の圧力測定装置の駆動部、カテーテル、内視鏡装置や鉗子等の駆動部、超音波を用いた白内障手術装置の駆動部、顎運動装置等の運動装置の駆動部、病弱者用ホイスのシャシの部材を相対的に伸縮させる手段の駆動部、並びに、介護用ベッドの昇降、移動や姿勢制御等のための駆動部に好適に用いることができる。

【0041】

前記アクチュエータ素子は、例えば、エンジン等の振動発生部からフレーム等の振動受部へ伝達される振動を減衰させる防振装置の駆動部、内燃機関の吸排気弁のための動弁装置の駆動部、エンジンの燃料制御装置の駆動部、並びにディーゼルエンジン等のエンジンの燃料供給装置の駆動部として好適に用いることができる。

【0042】

前記アクチュエータ素子は、例えば、手振れ補正機能付き撮像装置の校正装置の駆動部、家庭用ビデオカメラレンズ等のレンズ駆動機構の駆動部、スチルカメラやビデオカメラ等の光学機器の移動レンズ群を駆動する機構の駆動部、カメラのオートフォーカス部の駆動部、カメラ、ビデオカメラ等の撮像装置に用いられるレンズ鏡筒の駆動部、光学望遠鏡の光を取り込むオートガイダの駆動部、立体視カメラや双眼鏡等の2光学系を有する光学装置のレンズ駆動機構または鏡筒の駆動部、光通信、光情報処理や光計測等に用いられるファイバ型波長可変フィルタの波長変換のファイバに圧縮力を与える駆動部若しくは押圧部、光軸合せ装置の駆動部、並びに、カメラのシャッター機構の駆動部に好適に用いることができる。

【0043】

前記アクチュエータ素子は、例えば、ホース金具をホース本体にカシメ固定する等の固

定具の押圧部に好適に用いることができる。

【0044】

前記アクチュエータ素子は、例えば、自動車のサスペンションの巻ばね等の駆動部、車両のフューエルファイラリッドを解錠するフューエルファイラリッドオープナーの駆動部、ブルドーザーブレードの伸張及び引っ込みの駆動の駆動部、自動車用変速機の変速比を自動的に切り替える為やクラッチを自動的に断接させる為の駆動装置の駆動部に好適に用いることができる。

【0045】

前記アクチュエータ素子は、例えば、座板昇降装置付車椅子の昇降装置の駆動部、段差解消用昇降機の駆動部、昇降移載装置の駆動部、医療用ベッド、電動ベッド、電動テーブル、電動椅子、介護用ベッド、昇降テーブル、CTスキャナ、トラックのキャビンチルト装置、リフター等や各種昇降機械装置の昇降用の駆動部、並びに重量物搬送用特殊車両の積み卸し装置の駆動部に好適に用いることができる。

【0046】

前記アクチュエータ素子は、例えば、食品加工装置の食材吐出用ノズル装置等の吐出量調整機構の駆動部に好適に用いることができる。

【0047】

前記アクチュエータ素子は、例えば、清掃装置の台車や清掃部等の昇降等の駆動部に好適に用いることができる。

【0048】

前記アクチュエータ素子は、例えば、面の形状を測定する3次元測定装置の測定部の駆動部、ステージ装置の駆動部、タイヤの動作特性を検知システム等のセンサー部分の駆動部、力センサーの衝撃応答の評価装置の初速を与える装置の駆動部、孔内透水試験装置を含む装置のピストンシリンダのピストン駆動装置の駆動部、集光追尾式発電装置における仰角方向へ動かすための駆動部、気体の濃度測定装置を含む測定装置のサファイアレーザー発振波長切替機構のチューニングミラーの振動装置の駆動部、プリント基板の検査装置や液晶、PDPなどのフラットパネルディスプレイの検査装置においてアライメントを必要とする場合にXY θ テーブルの駆動部、電子ビーム(Eビーム)システム又はフォーカストイオンビーム(FIB)システムなどの荷電粒子ビームシステム等において用いる調節可能なアパーチャー装置の駆動部、平面度測定器における測定対象の支持装置若しくは検出部の駆動部、並びに、微細デバイスの組立をはじめ、半導体露光装置や半導体検査装置、3次元形状測定装置などの精密位置決め装置の駆動部に好適に使用できる。

【0049】

前記アクチュエータ素子は、例えば、電気かみそりの駆動部、並びに、電動歯ブラシの駆動部に好適に用いることができる。

【0050】

前記アクチュエータ素子は、例えば、三次元物体の撮像デバイス或いはCD、DVD共用の読み出し光学系の焦点深度調整用デバイスの駆動部、複数のアクチュエータ素子によって駆動対象面を能動曲面としてその形状を変形させることによって所望の曲面を近似的に形成して焦点位置を容易に可変できる可変ミラーの駆動部、光ピックアップ等の磁気ヘッドの少なくとも一方を有する移動ユニットを直線移動させることが可能なディスク装置の駆動部、リニアテープストレージシステム等の磁気テープヘッドアクチュエータ素子センブリのヘッド送り機構の駆動部、電子写真方式の複写機、プリンタ、ファクシミリなどに適用される画像形成装置の駆動部、磁気ヘッド部材等の搭載部材の駆動部、集束レンズ群を光軸方向に駆動制御する光ディスク原盤露光装置の駆動部、光ヘッドを駆動するヘッド駆動手段の駆動部、記録媒体に対する情報の記録又は記録媒体に記録された情報の再生を行う情報記録再生装置の駆動部、並びに、回路しゃ断器(配電用回路しゃ断器)の開閉操作の駆動部に好適に用いることができる。

【0051】

前記アクチュエータ素子は、例えば、ゴム組成物のプレス成形加硫装置の駆動部、移送

される部品について単列・単層化や所定の姿勢への整列をさせる部品整列装置の駆動部、圧縮成形装置の駆動部、溶着装置の保持機構の駆動部、製袋充填包装機の駆動部、マシニングセンター等の工作機械や射出成形機やプレス機等の成形機械等の駆動部、印刷装置、塗装装置やラッカ吹き付け装置等の流体塗布装置の駆動部、カムシャフト等を製造する製造装置の駆動部、覆工材の吊上げ装置の駆動部、無杼織機における房耳規制体等の駆動装置、タフティング機の針駆動システム、ルーパー駆動システム、およびナイフ駆動システム等の駆動部、カム研削盤や超精密加工部品等の部品の研磨を行う研磨装置の駆動部、織機における綜統枠の制動装置の駆動部、織機における緯糸挿通のための経糸の開口部を形成する開口装置の駆動部、半導体基板等の保護シート剥離装置の駆動部、通糸装置の駆動部、CRT用電子銃の組立装置の駆動部、衣料用縁飾り、テーブルクロスやシートカバー等に用途をもつトーションレースを製造するためのトーションレース機におけるシフターフォーク駆動選択リニア制御装置の駆動部、アニールウィンドウ駆動装置の水平移動機構の駆動部、ガラス溶融窯フォアハースの支持アームの駆動部、カラー受像管の蛍光面形成方法等の露光装置のラックを進退動させる駆動部、ボールボンディング装置のトーチアームの駆動部、ボンディングヘッドのXY方向への駆動部、チップ部品のマウントやプロープを使った測定などにおける部品の実装工程や測定検査工程の駆動部、基板洗浄装置の洗浄具支持体の昇降駆動部、ガラス基板を走査される検出ヘッドを進退させる駆動部、パターンを基板上に転写する露光装置の位置決め装置の駆動部、精密加工などの分野におけるサブミクロンのオーダで微小位置決め装置の駆動部、ケミカルメカニカルポリッシングツールの計測装置の位置決め装置の駆動部、導体回路素子や液晶表示素子等の回路デバイスをリソグラフィ工程で製造する際に用いられる露光装置及び走査露光装置に好適なステージ装置の位置決めのための駆動部、ワーク等の搬送あるいは位置決め等の手段の駆動部、レチクルステージやウエハステージ等の位置決めや搬送のための駆動部、チャンバ内の精密位置決めステージ装置の駆動部、ケミカルメカニカルポリッシングシステムでのワークピースまたは半導体ウエハの位置決め装置の駆動部、半導体のステッパー装置の駆動部、加工機械の導入ステーション内に正確に位置決めする装置の駆動部、NC機械やマシニングセンター等の工作機械等またはIC業界のステッパーに代表される各種機器用のパッシブ除振及びアクティブ除振の除振装置の駆動部、半導体素子や液晶表示素子製造のリソグラフィ工程に使用される露光装置等において光ビーム走査装置の基準格子板を前記光ビームの光軸方向に変位させる駆動部、並びに、コンベヤの横断方向に物品処理ユニット内へ移送する移送装置の駆動部に好適に使用できる。

【0052】

前記アクチュエータ素子は、例えば、電子顕微鏡等の走査プローブ顕微鏡のプローブの位置決め装置の駆動部、並びに、電子顕微鏡用試料微動装置の位置決め等の駆動部に好適に用いることができる。

【0053】

前記アクチュエータ素子は、例えば、自動溶接ロボット、産業用ロボットや介護用ロボットを含むロボットまたはマニピュレータにおけるロボットアームの手首等に代表される関節機構の駆動部、直接駆動型以外の関節の駆動部、ロボットの指のそのもの、ロボット等のハンドとして使用されるスライド開閉式チャック装置の運動変換機構の駆動部、細胞微小操作や微小部品の組立作業等において微小な対象物を任意の状態に操作するためのマニピュレータの駆動部、開閉可能な複数のフィンガーを有する電動義手等の義肢の駆動部、ハンドリング用ロボットの駆動部、補装具の駆動部、並びにパワースーツの駆動部に好適に用いることができる。

【0054】

前記アクチュエータ素子は、例えば、サイドトリマの上回転刃又は下回転刃等を押圧する装置の押圧部に好適に用いることができる。

【0055】

前記アクチュエータ素子は、例えば、パチンコ等の遊戯装置における役物等の駆動部、人形やペットロボット等のアミューズメント機器の駆動部、並びに、乗車用シミュレーション

オン装置のシミュレーション装置の駆動部に好適に用いることができる。

【0056】

前記アクチュエータ素子は、例えば、上記機器等を含む機械全般に用いられる弁の駆動部に用いることができ、例えば、蒸発ヘリウムガスの再液化装置の弁の駆動部、ペローズ式の感圧制御弁の駆動部、綜統枠を駆動する開口装置の駆動部、真空ゲート弁の駆動部、液圧システム用のソレノイド動作型制御バルブの駆動部、ピボットレバーを用いる運動伝達装置を組み込んだバルブの駆動部、ロケットの可動ノズルのバルブの駆動部、サックバルブの駆動部、並びに、調圧弁部の駆動部に好適に用いることができる。

【0057】

前記アクチュエータ素子は、例えば、上記機器等を含む機械全般に用いられるブレーキの押圧部として用いることができ、例えば、非常用、保安用、停留用等のブレーキやエレベータのブレーキに用いて好適な制動装置の押圧部、並びに、ブレーキ構造もしくはブレーキシステムの押圧部に好適に用いることができる。

【0058】

前記アクチュエータ素子は、例えば、上記機器等を含む機械全般に用いられるロック装置の押圧部として用いることができ、例えば、機械的ロック装置の押圧部、車両用ステアリングロック装置の押圧部、並びに、負荷制限機構及び結合解除機構を合わせ持つ動力伝達装置の押圧部に好適に用いることができる。

【実施例】

【0059】

以下、本発明の実施例及び比較例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0060】

(実施例1)

(膨潤工程)

乾燥時の膜厚 $170\ \mu\text{m}$ の膜状高分子電解質（フッ素樹脂系イオン交換樹脂：パーフルオロカルボン酸樹脂、商品名「フレミオン」、旭硝子社製、イオン交換容量 $1.4\ \text{meq/g}$ ）を膨潤溶媒であるメタノール中に 20°C で1時間以上浸漬した。膨潤した前記膜状高分子電解質の膜厚を測定して、乾燥膜厚に対して膨潤後の膜厚の増加した割合〔膨潤度（%）〕を算出し、膨潤度が表1に記載の値（50%）となるように前記膜状高分子電解質を膨潤溶媒に浸漬した。

【0061】

(無電解メッキ工程)

膜状高分子電解質を膨潤溶媒で膨潤させた後に、下記(1)～(3)の工程を6サイクル繰り返して実施し、金属層が形成された高分子電解質（積層体）を得た。(1)吸着工程：ジクロロフェナントロリン金塩化物水溶液に12時間浸漬し、成形品内にジクロロフェナントロリン金錯体を吸着させ、(2)還元工程：亜硫酸ナトリウムを含む水溶液中で、吸着したジクロロフェナントロリン金錯体を還元して、前記膜状高分子電解質に金電極を形成させた。このとき、水溶液の温度を $60\sim 80^\circ\text{C}$ とし、亜硫酸ナトリウムを徐々に添加しながら、6時間ジクロロフェナントロリン金錯体の還元を行った。次いで、(3)洗浄工程：表面に金電極が形成した膜状高分子電解質を取り出し、 70°C の水で1時間洗浄した。金属層が形成された高分子電解質を $1\text{mm}\times 20\text{mm}$ の大きさに切断して実施例1の積層体を得た。

【0062】

(実施例2)

浸漬時間を短くして膨潤度を40%としたこと以外は、実施例1と同様の方法により実施例2の積層体を得た。

【0063】

(実施例3)

膜状高分子電解質として、膜厚 $170\ \mu\text{m}$ の膜状高分子電解質（フッ素樹脂系イオン交

換樹脂：パーフルオロカルボン酸樹脂、商品名「フレミオン」、旭硝子社製、イオン交換容量1.8meq/g)を用い、膨潤溶媒としてメタノール-水混合溶媒(メタノール：水=3：7)を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により実施例3の積層体を得た。

【0064】

(実施例4)

膜状高分子電解質として、膜厚170 μ mの膜状高分子電解質(フッ素樹脂系イオン交換樹脂：パーフルオロカルボン酸樹脂、商品名「フレミオン」、旭硝子社製、イオン交換容量1.8meq/g)を用い、膨潤溶媒としてメタノール-水混合溶媒(メタノール：水=4：6)を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により実施例4の積層体を得た。

【0065】

(実施例5及び6)

膨潤溶媒としてメタノールに替えて、ジメチルスルホキシド(DMSO)(実施例5)またはN-メチルピロリドン(NMP)(実施例6)を用いたこと以外は実施例1と同様の方法により、実施例5の積層体または実施例6の積層体をそれぞれ得た。

【0066】

(実施例7)

実施例1の(1)～(3)の工程を4サイクル行ったこと以外は実施例1と同様の方法により実施例7の積層体を得た。

【0067】

(実施例8)

イオン交換容量1.4meq/gの膜状高分子電解質に替えて、イオン交換容量1.1meq/gの膜状高分子電解質(パーフルオロカルボン酸樹脂、商品名「フレミオン」、旭硝子社製)を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により実施例8の積層体を得た。

【0068】

(実施例9)

浸漬時間を長くして、膨潤度を80%になるように調整し、代わりに実施例1の(1)～(3)の工程サイクルを1回に減らした以外は、実施例1と同様の方法により、実施例9の積層体を得た。

【0069】

(実施例10)

メタノール中での浸漬に先立って、TEAOHの10%水溶液中に、20℃で1時間以上浸漬する工程を設けた上で、実施例1の(1)～(3)の工程サイクルを1回にした以外は、実施例1と同様の方法により、実施例10の積層体を得た。

【0070】

(実施例11及び12)

膨潤溶媒として、TEAOH(実施例11)またはテトラプロピルアンモニウムハイドロキシド(TPAOH)(実施例12)の10%メタノール混合溶液を用いて、膨潤度をそれぞれ120%、140%になるように調整し、更に実施例1の(1)～(3)の工程サイクルを1回とした以外は、実施例1同様の方法により、実施例11及び12の積層体を得た。

【0071】

(比較例1～3)

(無電解メッキ工程)

実施例と異なって、膨潤工程を経ずに無電解メッキ工程を行った。乾燥時の膜厚が170 μ mの膜状高分子電解質(フッ素樹脂系イオン交換樹脂：パーフルオロカルボン酸樹脂、商品名「フレミオン」、旭硝子社製、イオン交換容量：表3に記載)に、下記(1)～(3)の工程を6サイクル繰り返して実施し、金属層が形成された高分子電解質を得た。(1)吸着工程：ジクロロフェナントロリン金塩化物水溶液に12時間浸漬し、成形品内にジクロロフェナントロリン金錯体を吸着させ、(2)還元工程：亜硫酸ナトリウムを含む水溶液

中で、吸着したジクロロフェナントロリン金錯体を還元して、膜状高分子電解質に金電極を形成させた。このとき、水溶液の温度を60～80℃とし、亜硫酸ナトリウムを徐々に添加しながら、6時間ジクロロフェナントロリン金錯体の還元を行った。次いで、(3)洗浄工程：表面に金電極が形成した膜状高分子電解質を取り出し、70℃の水で1時間洗浄した。金属層が形成された高分子電解質を1mm×20mmの大きさに切断して各比較例の積層体を得た。比較例1～3の積層体を表3に示す。なお、表3中における比較例の膨潤度として、最初の吸着工程でジクロロフェナントロリン金塩化物水溶液に12時間浸漬した後、膨潤度を測定した。

【0072】

(比較例4)

実施例1記載の膨潤工程において、メタノール単独溶媒で、膨潤度を120%になるまで高分子電解質を浸漬させて比較例4の積層体を作製しようとしたところ、当該高分子電解質はメタノール浸漬中にゲル化した。

【0073】

(比較例5)

実施例1記載の膨潤工程において、膨潤溶媒としてメタノールに替えて、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド(TEAOH)10%水溶液を用いて同工程を行った。しかしながら、このケースでは高分子電解質の膨潤度は30%以上にならなかった。このため、当該30%膨潤させた高分子電解質を用いて、実施例1記載の無電解メッキ工程を行い、比較例5の積層体を得た。

【0074】

[評価]

(変位距離)

実施例1～12及び比較例1～3、5の積層体をそれぞれ作用電極とし、白金プレートに対向電極とした。それぞれの作用電極並びに対向電極を水中に保持し、それぞれの電極端部にリードを介して電源と接続して、電圧(1Hz、2.0Vの矩形波)を印加し、屈曲した変位量を測定した。なお、変位量は、実施例1～12及び比較例1～3、5の一端から18mmの位置で固定し、電圧を印加した際の固定位置から先端の変位量を測定した。結果を表1～3に示す。

【0075】

(電気二重層容量)

電気二重層容量(測定方法A)については、公知のサイクリックボルタムメトリー法を用いて、0.1mV/sec、±0.5Vの測定条件で測定した。サイクリックボルタムメトリー法の電気二重層容量の実測値は、商品名「Potentio Galvanostat Model 263A」(Princeton Applied Research社製)を用いた。一方、定電流放電法による電気二重層容量(測定方法B)の実測値は、商品名「HJ-201B」(北斗電工社製)を用いて、上記規格番号EIAJ RC-2377に準拠して測定した値である。なお、実施例1～12、比較例1～3、5において、電気二重層容量測定における積層体素子の構成イオンは、ナトリウムイオンである。得られた測定結果を表1～3に示す。

【0076】

【表1】

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
イオン交換容量 (meq/g)	1.4	1.4	1.8	1.8	1.4	1.4
膨潤溶液	MeOH	MeOH	MeOH : 水 = 3 : 7	MeOH : 水 = 4 : 6	DMSO	NMP
膨潤度 (%)	50	40	50	70	30	30
無電開メッキ 工程サイクル数	6	6	6	6	6	6
電気二重層容量	8.4	8.1	6.0	5.8	7.0	6.8
上段: 測定法A 下段: 測定法B	4.9	4.8	3.5	3.4	4.1	4.0
変位量 (mm)	25	24	21	20	22	21
注) 電気二重層測定法 測定法A: サイクリックボルタムメトリー法 (単位: mF/cm ²) 測定法B: 定電流放電法 (単位: F/cm ³)						

【0077】

【表2】

	実施例					
	7	8	9	10	11	12
イオン交換容量 (meq/g)	1.4	1.1	1.4	1.4	1.4	1.4
膨潤溶液	MeOH	MeOH	MeOH	TEAOH →MeOH	MeOH+ TEAOH	MeOH+ TPAOH
膨潤度 (%)	50	50	80	120	120	140
無電解メッキ 工程サイクル数	4	6	1	1	1	1
電気二重層容量	5.0	5.0	5.6	8.5	8.8	11.8
上段: 測定法A 下段: 測定法B	2.9	2.9	3.3	5.0	5.2	6.9
変位量 (mm)	15	15	10	26	27	33
注) 電気二重層測定法 測定法A: サイクリックボルタムメトリー法 (単位: mF/cm ²) 測定法B: 定電流放電法 (単位: F/cm ³)						

【0078】

【表3】

	比較例				
	1	2	3	4	5
イオン交換容量 (meq/g)	1.4	1.8	1.1	1.4	1.4
膨潤溶液	水	水	水	MeOH	TPAOH
膨潤度 (%)	5	5	5	120	30
無電解メッキ 工程サイクル数	6	6	6	—	6
電気二重層容量	1.5	2.5	1.0	—	3.4
上段: 測定法A 下段: 測定法B	0.9	1.5	0.9	—	2.0
変位量 (mm)	10	12	7	—	15
注) 電気二重層測定法 測定法A: サイクリックボルタムメトリー法 (単位: mF/cm ²) 測定法B: 定電流放電法 (単位: F/cm ³)					

【0079】

また、実施例1の積層体と比較例1の積層体とについて、印加電圧(V)を±2.0、±1.5、及び±1.0とした場合について、それぞれ上記の方法で変位量を測定した。結果を表4に示す。

【0080】

【表4】

		実施例1	比較例1
膨潤工程での膨潤度 (%)		50	10
変位量 (mm)	印加電圧 ±2.0 (V)	25	11
	印加電圧 ±1.5 (V)	17	6
	印加電圧 ±1.0 (V)	12	2

【0081】

本発明の無電解メッキ方法により得られた実施例1及び2の積層体は、膨潤工程において、膨潤度が50%及び40%、つまり用いた高分子電解質の膨潤した状態での厚さ(膨潤した膜状高分子電解質の膜厚)が前記高分子電解質の乾燥した状態での厚さ(乾燥膜厚)に対して150%及び140%の厚さであった場合であり、変位量が25mm及び24mmであった。一方、従来の無電解メッキ方法により得られた積層体である比較例1の積層体は、膨潤工程において、膨潤度が5%、つまり用いた高分子電解質の膨潤した状態での厚さ(膨潤した膜状高分子電解質の膜厚)が前記高分子電解質の乾燥した状態での厚さ(乾燥膜厚)に対して105%の厚さであった場合であり、変位量が11mmであった。実施例1及び2の積層体は、アクチュエータとして駆動させた場合に、従来の方法により得られた積層体に比べて2倍以上の優れた変位量を示した。

【0082】

実施例3及び4の積層体は、膨潤工程において良溶媒を含む混合溶媒を膨潤溶媒に用いた場合であって、膨潤度が30%、つまり用いた高分子電解質の膨潤した状態での厚さ(膨潤した膜状高分子電解質の膜厚)が前記高分子電解質の乾燥した状態での厚さ(乾燥膜厚)に対して130%の厚さであった場合であり、変位量が21mm及び20mmであった。これに対し、実施例2及び3の積層体と同じイオン交換容量のイオン交換樹脂を用いた場合である比較例2の積層体は、膨潤工程において、膨潤度が5%、つまり用いた高分子電解質の膨潤した状態での厚さ(膨潤した膜状高分子電解質の膜厚)が前記高分子電解

質の乾燥した状態での厚さ（乾燥膜厚）に対して105%の厚さであった場合であり、変位量が11mmであった。実施例3及び4の積層体は、アクチュエータとして駆動させた場合に、従来の方法により得られた積層体に比べて2倍以上の優れた変位量を示した。

【0083】

同様に、実施例5及び6の積層体は、メタノール以外の良溶媒を膨潤溶媒に用いた場合であり、イオン交換容量が同じ1.1 meq/gのイオン交換樹脂を用いた比較例3の積層体に比べて2倍以上の優れた変位量を示した。

【0084】

実施例7の積層体は、アクチュエータとして駆動させた場合において、比較例1の積層体と同等の変位量である積層体であるが、本発明の無電解メッキ方法を用いることにより、吸着工程、還元工程及び洗浄工程のサイクルを繰り返して4回行うことにより得ることができ、従来の無電解メッキ方法に比べて1/3の工程を短縮することができる。吸着工程、還元工程及び洗浄工程のサイクルが終夜連続で1日かかるために、従来の無電解メッキ方法で積層体を得るには、少なくとも6日かかるのに対し、本発明の無電解メッキ方法では、膨潤工程に1日要したとしても5日で終わるために、日常の製造作業形態として前記積層体を製造することが可能であり、産業としての製造作業性が良好である。

【0085】

更に実施例10～12のように、塩基性塩を利用した膨潤工程を経ことで、高分子電解質を、良溶媒単独ではゲル化してしまうような大きな膨潤でもさせることができる。このため、膨潤工程において、塩基性塩を利用して高分子電解質の膨潤度を十分に高めることにより、無電解メッキ方法の回数サイクルを1回に減らした場合でも、実施例10～12の積層体のように、良溶媒単独で作製した他の実施例に示した積層体と遜色のない性能の積層体を得られる。すなわち、良溶媒のみの膨潤工程に替えて塩基性塩含有の良溶媒を用いた膨潤工程とするか、若しくは良溶媒のみの膨潤工程に前若しくは後工程に塩基性塩を溶解させた水溶液中での膨潤工程を設けると、後続の無電解メッキ工程における時間を短縮することができるので、本発明の積層体の製造において、全体としての製造効率を更に向上させることができる。

【0086】

また、本発明の無電解メッキ方法により得られた実施例1の積層体は、表4に示すとおり、印加電圧を低くするほど、比較例1の積層体に比べて変位量の差が大きい。印加電圧が±1.0 (V) である場合での実施例1の積層体の変位量は、比較例1の6倍以上となり、印加電圧±2.0 (V) とほぼ同等の変位量である。つまり、本発明の無電解メッキ方法により得られる積層体は、駆動による変位量が従来と同様の変位量である用途のアクチュエータに用いる場合には、従来の無電解メッキ方法により得られた積層体に比べてエネルギー効率が良く、印加電圧を小さくすることができるので、消費エネルギーを大きく削減をすることができる。これは、本発明の無電解メッキ方法により得られる積層体の電気二重層容量が、従来の無電解メッキ方法により得られた積層体の電気二重層容量に比べて大きいことによるものと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0087】

本発明の無電解メッキ方法は、高分子電解質上に金属層を形成させた本発明の積層体を作製することに利用できる。この本発明の積層体は、例えば、金属層に電圧を与えることにより、屈曲する性質を有するのでアクチュエータとしての利用可能性がある。具体的には、本発明の積層体を駆動部に用いた位置決め装置、姿勢制御装置、昇降装置、搬送装置、移動装置、調節装置、調整装置、誘導装置、関節装置、切替え装置、反転装置、巻取り装置、牽引装置、または旋回装置等や、積層体を押圧部に用いた押圧装置等に利用することができる。また、本発明の積層体は、金属層と高分子電解質の間に電気二重層を形成するので、電気二重層容量キャパシタとしても利用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属層と高分子電解質層との積層体であって、従来の屈曲よりも大きな屈曲が必要とされる用途に用いることができる積層体を得ることができる無電解メッキ方法を提供する。

【解決手段】 高分子電解質への無電解メッキのための前処理の工程として、良溶媒または良溶媒を含む混合溶媒を浸透させて高分子電解質を膨潤させる膨潤工程であって、膨潤した前記高分子電解質が所定の形状を有し、前記高分子電解質の膨潤した状態での厚さが前記高分子電解質の乾燥した状態での厚さに対して110%以上である膨潤工程を行うことを特徴とする高分子電解質への無電解メッキ方法を用いる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-408067
受付番号	50302011948
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成15年12月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年12月 5日

特願 2003-408067

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[302014860]

1. 変更年月日

2002年 3月 6日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府池田市字保町5番16-608号

氏名

イーメックス株式会社